

Katkılı La₂Zr₂O₇ Esaslı Seramiklerin Termal Bariyer Kaplama Olarak Kaplanabilirliğinin Araştırılması

Mustafa Güven GÖK¹, Ömer CİHAN², Muhammet KARABAŞ¹, İlker TEMİZER³

ÖZET: Günümüzde türbinli ve içten yanmalı motorlardan daha yüksek performans beklentisi, fosil yakıtların hızlı bir şekilde tükeniyor olması, küresel ısınma ve tüm dünyada giderek daha sıkı hale gelen emisyon standartları motor üreticilerinin en büyük problemi olmuştur. Bu problem için getirilen en önemli çözüm yaklaşımı; metalik türbin kanatları ve/veya yanma odası elamanlarının yüzeylerinin düşük termal iletkenliğe sahip seramik esaslı bir termal bariyer kaplama malzemesi ile kaplanmasıdır. Bu sayede motor performansı ve veriminde önemli iyileşmeler meydana gelmektedir. Diğer yandan oldukça düşük termal iletkenliğe sahip olan nadir element katkılı yeni nesil seramik termal bariyer kaplama malzemeleri son yıllarda oldukça dikkat çekmektedir. Bu çalışmada metalik altlık üzerine yüksek hızlı oksijen-yakıt püskürtme yöntemi ile metalik bağ katmanı, onun üzerine atmosferik plazma spreyleme yöntemi ile seramik ara katman ve en üst tabakaya da katkılı La₂Zr₂O₇ esaslı seramik üst katmanlar kaplanmıştır. Yapılan taramalı elektron mikroskopu analizlerinde 375 ile 480 µm arasında değişen kalınlıklarda olan çift katmanlı kaplamaların başarılı bir şekilde üretildiği, porozite değerlerinin %10.2 ile 12.5 arasında değiştiği, katmanlar arasındaki ara yüzeylerin metalografik olarak problemsiz ve sürekli olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca yapılan X-ışını kırınım analizlerinde kaplamalarda atmosferik plazma spreyleme işlemi sonrası herhangi bir faz dönüşümü veya kimyasal bozulma meydana gelmediği anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Plazma spreyleme, lantanum zirkonat, termal bariyer kaplama, mikroyapı karakterizasyonu, faz analizi

Investigation of Coatibility of La₂Zr₂O₇ Based Ceramics as Thermal Barrier Coating

ABSTRACT: Nowadays, higher performance expectations from turbines and internal combustion engines, rapid extinction of fossil fuels, global warming and increasingly tighter emission standards worldwide are the biggest problem of engine manufacturers. The most important solution approach for this problem is the coating of metallic parts of turbine blades and/or combustion chamber with a thermal barrier coating material having low thermal conductivity. This solution leads to significant improvements in engine performance and efficiency. On the other hand, rare element doped new generation ceramic thermal barrier coating material materials having low thermal conductivity have attracted considerable attention in recent years. In this study, the metallic bond layers have coated on the metallic substrates by using high-speed oxy-fuel spraying method and then La₂Zr₂O₇ based ceramic top layers have coated as double layered by using atmospheric plasma spraying method. In the scanning electron microscope analyses, it was found that the thicknesses of the ceramic top layers ranging from 375 to 480 µm and the porosity values were among 10.2 and 12.5%. Moreover, the interfaces between the layers were continuous and there was no metallographically problem. Therefore, it is understood that, La₂Zr₂O₇ based ceramics were successfully coated. In addition, X-ray diffraction analysis revealed that there was no phase transformation or chemical degradation after atmospheric plasma spray process.

Keywords: Plasma spraying, lanthanum zirconate, thermal barrier coating, microstructural characterization, phase analysis.

¹ Mustafa Güven GÖK (Orcid ID 0000-0002-5959-0549), Muhammet KARABAŞ (Orcid ID: 0000-0002-0666-6132) Hakkari Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Hakkari, Türkiye

² Ömer CİHAN (Orcid ID: 0000-0001-8103-3063), Hakkari Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 30000 Hakkari-Türkiye

³ İlker TEMİZER (Orcid ID: 0000-0003-1170-3898), Cumhuriyet Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Mustafa Güven GÖK, e-mail: m.guvengok@hakkari.edu.tr

Bu makalenin bir bölümü 04-07 nisan 2019 tarihinde III. Uluslararası Avrasya Multidisipliner Çalışmalar Kongresinde "Özet" olarak sözlü sunum şeklinde sunulmuştur.

GİRİŞ

Günümüz gelişen teknolojisinde türbinli jet motorları ve klasik pistonlu motorlarda verimin artırılması, yakıt ekonomisi ve emisyonların iyileştirilmesi gibi çalışmalar zorunlu bir şekilde hız kazanmıştır. Özellikle dizel motorlarda yanma odasında meydana gelen ısı kaybı ve türbinli jet motorlarının metalik bileşenlerinden dolayı yanma sıcaklığının sınırlandırılmak zorunda olması bu motorlardan elde edilecek performansı da sınırlandırmaktadır. Bu problemin kısmen üstesinden gelebilmenin bir yolu da yanma odası elemanlarının termal iletkenliği düşük ve yüksek çalışma sıcaklığına dayanıklı bir termal bariyer kaplama (TBK) malzemesi ile kaplanmasıdır. Jet motorundaki metalik türbin kanatları ve dizel motorundaki yanma odası elemanları yüksek basınç, yüksek sıcaklık ve oksidasyon gibi şiddetli çevresel etkilere maruz kalmaktadır. Bu sebeple metalik yanma odası elemanları ve türbin kanatlarında meydana gelen bozulmalar da TBK sayesinde en aza indirilebilmektedir (Oiu ve Hamdi, 1996; Gledhill ve ark., 2011; Ahmadi-Pidani ve ark., 2012; Gürbüz ve Gökkaya, 2014; Gök ve Göller, 2019).

Literatür incelendiğinde, (Wu ve ark., 2002; Stover ve ark., 2004; Cao ve ark., 2004; Gürbüz ve Gökkaya, 2014; Gök ve Göller, 2019) türbinli ve/veya içten yanmalı motorların yanma odası elemanlarında TBK malzemesi olarak itriya stabilize zirkonya (YSZ) 'nın ticari boyutta en çok kullanılan seramik kaplama malzemesi olduğu anlaşılmaktadır. Ancak YSZ'nin maksimum kullanım sıcaklığı 1200°C ile sınırlıdır. Bunun yanında termal iletkenliği göreceli olarak daha yüksektir (1.4 W mK⁻¹). Ayrıca motora havadan çekilen kalsiyum-magnezyum-alümina-silikat (CMAS) bileşimindeki uçucu ince toz, kül ve kum tanelerinin yanma odasında eriyerek yarattığı tahribata ve düşük kaliteli motor yakıtlarından kaynaklanan sıcak korozyona karşı direnci de zayıftır. Tüm bunların sonucunda ticari boyutta TBK malzemesi olarak kullanılmakta olan YSZ'ye alternatif bir TBK malzemesine ihtiyaç duyulduğu ortaya çıkmaktadır. Çizelge 1.'de yaygın kullanılan bazı TBK malzemelerinin özellikleri verilmiştir. Buradaki veriler incelendiğinde 1.5 W mK⁻¹ termal iletkenlik değeri ile YSZ'den (2.2 W mK⁻¹) daha düşük termal iletkenliğe sahip ve yeni geliştirilen (yeni nesil) TBK malzemelerinden olan lantan zirkonat (La₂Zr₂O₇, LZ) oldukça dikkat çekmektedir. Bunun yanında La₂Zr₂O₇ yaklaşık 2300°C maksimum kullanım sıcaklığına sahip olup, CMAS ve sıcak korozyon dayanımlarının da YSZ'den üstün olduğu literatürdeki çalışmalarla ispatlanmıştır (Wu ve ark., 2002; Stover ve ark., 2004; Cao ve ark., 2004). Ancak, Çizelge 1'de de görüldüğü gibi LZ'nin YSZ'den daha düşük termal genişleme katsayısı değerine sahip olduğu dikkat çekmekte ve daha düşük kırılma tokluğu sergilediği bilinmektedir. Dolayısı ile LZ esaslı TBKların termal çevrim performansları daha zayıftır. Bu durumun üstesinden gelmek için, literatürdeki farklı malzemelerle yapılmış olan örneklerden de anlaşılacağı üzere, çok katmanlı tasarım yaklaşımları geliştirilmiştir. İkinci bir malzeme olarak daha iyi termal genişleme katsayısı ve mekanik özelliklere sahip katmanın kullanılması TBK'nın termal çevrim performansını iyileştirmektedir (Dokur, 2014; Dokur ve Göller, 2014; Gök, 2015; Gök ve Göller, 2015; Gök ve Göller, 2017; Gök ve Göller, 2019).

Çizelge 1. Bazı TBK malzemelerinin özelliklerinin kıyaslanması

Malzeme	Maksimum Kullanım Sıcaklığı (°C)	Termal İletkenlik (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	Isı Kapasitesi (Jg ⁻¹ K ⁻¹)	Termal Genleşme Katsayısı (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Young Modülü (GPa)
La ₂ Zr ₂ O ₇	2300	1.5	0.49	9.1	175
YSZ	1200	2.2	0.64	10.7	40
Al ₂ O ₃	2050	5.8	-	9.6	30

Diğer yandan piroklör veya florit yapıda olan La₂Zr₂O₇ seramik tozuna İterbiyum (Yb), Neodyum (Nd) ve Dispersiyum (Dy) gibi nadir element oksitlerinin katılanması (doplanması) ile LZ 'nin özellikle

termal iletkenlik değerinin, kafes yapısı bozulduğu için, daha da azalması teorik olarak mümkündür. Ancak LZ esaslı kaplamaların en büyük dezavantajı YSZ'den daha düşük olan termal genleşme katsayısı (YSZ ve LZ için sırasıyla; $10.6 \times 10^{-6} K^{-1}$, $9.1 \times 10^{-6} K^{-1}$) ve bağ katmanı üzerinde oluşan "termal büyüyen oksit tabakası (TGO)" ile reaksiyona girme meylidir. Bu sebeple LZ esaslı kaplamaların termal çevrim ömrü düşüktür. Bu sorunun üstesinden gelmek için çift katmanlı tasarım yaklaşımı geliştirilmiştir. Çift katmanlı tasarım ile bağ katmanı üzerine kaplanacak termal genleşme katsayısı daha yüksek olan bir seramik malzeme sayesinde hem kaplamanın termal genleşme sınırı tolere edilecek ve hem de LZ katmanının bağ katmanı ile teması önlenerek reaksiyona girmeleri imkansız hale getirilmiş olacaktır.

Dolayısı ile bu çalışmada ilk kez Yb, Nd ve Dy oksitleri katkılı La₂Zr₂O₇ esaslı termal bariyer kaplamaların ikinci malzeme olarak serya-itriya stabilize zirkonya (CYSZ) kullanılarak çift katmanlı bir tasarıma sahip şekilde atmosferik plazma spreyleme yöntemi ile üretilebilirliğinin araştırılması hedeflenmiştir. İkinci malzeme olarak CYSZ seçilmesinin sebebi ise $13 \times 10^{-6} K^{-1}$ ile YSZ'den daha yüksek termal genleşme katsayısı değerine sahip olmasıdır. Çalışmada nadir element katkılı LZ esaslı kaplamalar; ikinci malzeme olarak CYSZ kullanılması ile çift katmanlı bir tasarımla metalik bağ katmanı üzerine kaplanmış ve bunların mikroyapı analizleri ile faz karakterizasyonları yapılarak atmosferik plazma spreyleme (APS) yöntemi ile üretilebilirlikleri literatürdeki çalışmalar ışığında araştırılmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada Antor 3LD 510 tek silindirli dizel motoru yanma odası elemanlarının (silindir kapağı, piston, supap) yüzeyleri öncelikle yüksek hızlı oksit-yakıt püskürtme (HVOF) yöntemi ile metalik bağ katmanı ve ardından da APS yöntemi ile seramik TBK malzemeleri ile kaplanmıştır. Seramik üst katmanlarda çift katmanlı tasarım kullanılmıştır. İlk katman CYSZ ikinci katmanlar ise Yb, Nd ve Dy oksitleri katkılı La₂Zr₂O₇ esaslı katman olacak şekilde tasarımlar yapılmıştır. Çalışmada kullanılan tozların özellikleri Çizelge 2'de verilmiştir. Katkılı oksitler Auer-Remy GMBH (Hamburg-Almanya) firmasının Çizelge 2'de özellikleri verilen La₂Zr₂O₇ tozunu molar %30 oranında Yb, Dy ve Nd oksit ile katkılararak; sırasıyla La_{1.4}Yb_{0.6}Zr₂O₇ (LYZ), La_{1.4}Dy_{0.6}Zr₂O₇ (LDZ) ve La_{1.4}Nd_{0.6}Zr₂O₇ (LNZ) bileşimine dönüştürdüğü, özel sipariş üzerine üretimini yaptığı tozlardır.

Çizelge 2. Kullanılan tozların özellikleri.

Malzeme	Üretici	Kimyasal yapısı	Toz boyutu
NiCoCrAlY (AMDRY997)	SulzerMetco	Ni 23Co 20Cr 8,5Al 4Ta 0,6Y	-37 µm Küresel
CYSZ (Metco 205NS)	SulzerMetco	ZrO ₂ 24CeO ₂ 2,5Y ₂ O ₃	-90+16 µm Küresel
La ₂ Zr ₂ O ₇ (LZ)	Auer-Remy GMBH	(ağ.%) La ₂ O ₃ 59,97, ZrO ₂ 39,11, HfO ₂ 0,82, Al ₂ O ₃ 0,07, Y ₂ O ₃ 0,03	-145+45 µm Açısal

Öncelikle motor yanma odası elemanı yüzeyleri ve analizler için kullanılacak olan 2,54 cm çapındaki alüminyum metal esaslı altlıkların yüzeyleri kumlandıktan sonra Sulzer Metco DJ-2700 sistemi kullanılarak HVOF yöntemi ile NiCoCrAlY bileşiminde olan metalik bağ katmanı tozları altlıklar üzerine kaplanmıştır. Ardından Sulzer Metco 9 MB plazma tabancası kullanılarak; öncelikle CYSZ ve sonrasında Yb, Nd ve Dy oksit (molar olarak %30) katkılı LZ tozları APS yöntemi kullanılarak metalik bağ katmanları üzerinde üretilmiştir. Böylece çift katmanlı TBK sistemleri oluşturulmuştur. Yb, Nd ve Dy katkılı LZ esaslı tozlar ve kaplamalar, analizlerde kolaylık sağlaması adına, sırasıyla LYZ, LNZ ve LDZ olarak kodlanmıştır. Her kaplama sisteminin üretiminde motor yanma odası elemanı ile birlikte analizler için bir adet alüminyum esaslı 2,54 cm çapındaki altlıklar da tutucuya yerleştirilerek

aynı anda kaplanmışlardır. TBK sistemlerinin üretimlerinde kullanılan HVOF ve APS proseslerinin parametrelerine ait bilgiler Çizelge 3’de verilmiştir.

TBK sistemlerinin üretiminden sonra analizler için kullanılacak altlıklar üzerine üretilmiş olan kaplamalar, kesit yüzeyi incelemeleri için, elmas diskli hassas kesicide kesilmiş ve ardından soğuk bakalite (Struers EpoFix) alınmıştır. Bakalite alınan numuneler 240 ‘tan 1200 numaraya kadar SiC zımparalar kullanılarak sulu zımparalama işlemine tabi tutularak parlatılmış ve en son aşamada da 1 µm’lik elmas aşındırıcılar ile parlatılmıştır.

Çizelge 3. HVOF ve APS prosesleri için kullanılan parametreler

Parametreler	NiCoCrAlY (HVOF)	CYSZ, La ₂ Zr ₂ O ₇ (APS)
Propan (scfh)	40	-
Oksijen (scfh)	24	-
Hava (scfh)	50	-
Toz besleme hızı (lb/dak)	7.4	3
Sprey mesafesi (cm)	25	7,5
Spreyleme açısı (°)	90	90
Hidrojen akış hızı (scfh)	-	125
Argon akış hızı (scfh)	-	90
Taşıyıcı gaz akış hızı (scfh)	-	13.5
Amper (A)	-	530-570
Voltaj (V)	-	63-68

Mikroyapı analizleri için “ZEISS Sigma 500” model alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) kullanılmıştır. Özellikle geri saçılmış (back scattered) elektron dedektörü kullanılarak alınan mikroyapı fotoğrafları ile kaplama tabakalarının birbirinden ve altlıktan ayrılma probleminin olup olmadığı, kaplamanın morfolojisi, kalınlığı ve porozite miktarı hakkında veriler elde edilmesi amaçlanmıştır. ImageJ programı kullanılarak seramik üst katmanların porozite değerleri hesaplanmıştır.

Üretilen kaplamaların faz yapısının belirlenebilmesi amacıyla, XRD (X-Işını Kırınımı) grafikleri $2\theta=10-90^\circ$ aralığında 3 ve 1° dak^{-1} tarama hızları ile Cu-K α radyasyonu ($30\text{kV } 15\text{mA}^{-1}$) kullanılarak elde edilmiştir. Bu XRD paternlerindeki piklerin karakterize edilmesinde JCPDS difraksiyon verileri kullanılmıştır. Kaplamalara üretim sonrası uygulanan XRD analizleri ile spreyleme esnasında toz halinde plazma alevine girerek ergiyen ve daha sonra altlık yüzeyinde biriken kaplamaların faz yapısında herhangi bir dönüşüm meydana gelip gelmediğinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

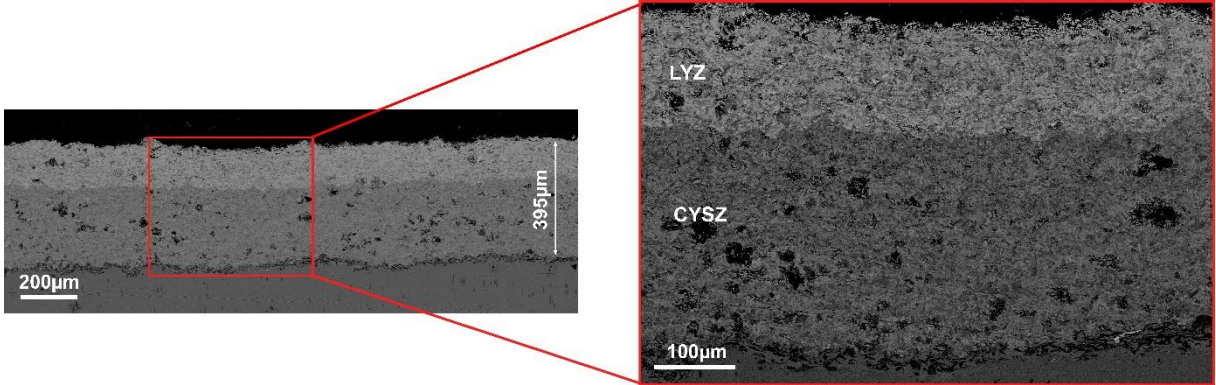
BULGULAR VE TARTIŞMA

Mikroyapı Analizleri

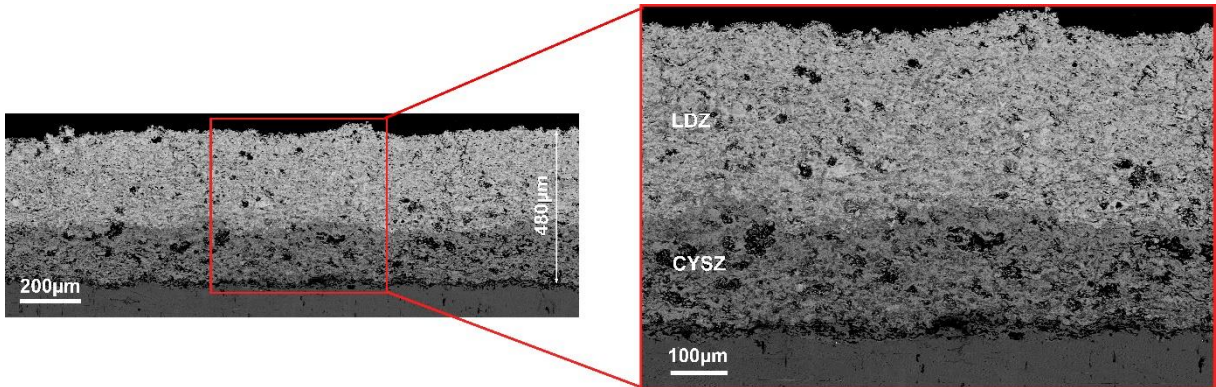
Kesit mikroyapısı

TBK sistemlerinde genel olarak seramik üst katman kalınlıkları 200 ile 500 µm arasında tercih edilmektedir (Fukuchi ve ark., 2013; Dokur, 2014; Gök, 2015; Gök ve Göller, 2019). Paso sayısı, taşıyıcı gaz akış hızı, toz besleme miktarı, tozun akıcılığı ve nozül türü gibi çeşitli işlem parametrelerine bağlı olarak kaplama kalınlığı değişmektedir. Partikül hızı, partikül boyutu ve spreyleme mesafesi ise porozite miktarını doğrudan etkilemektedir (Dokur, 2014). Çift katmandan oluşan CYSZ/LYZ, CYSZ/LDZ ve CYSZ/LNZ esaslı termal bariyer kaplamaların kesit yüzeylerinden FESEM cihazında geri saçılmış elektron dedektörü kullanılarak alınan mikroyapı görüntüleri sırasıyla Şekil 1, 2 ve 3’de verilmiştir. Mikroyapı görüntülerinde LZ esaslı katmanının daha açık CYSZ katmanının ise daha koyu renkte görünmesinin sebebi; atom numaraları arasındaki farktan kaynaklanmaktadır. Heterojen ve lamelli bir morfolojiye sahip olan bu görüntüler incelendiğinde numunelerin, APS yöntemiyle üretilmiş termal bariyer kaplamaların karakteristik mikroyapı özelliklerini taşıdığı görülmektedir. Lamelli bir morfoloji,

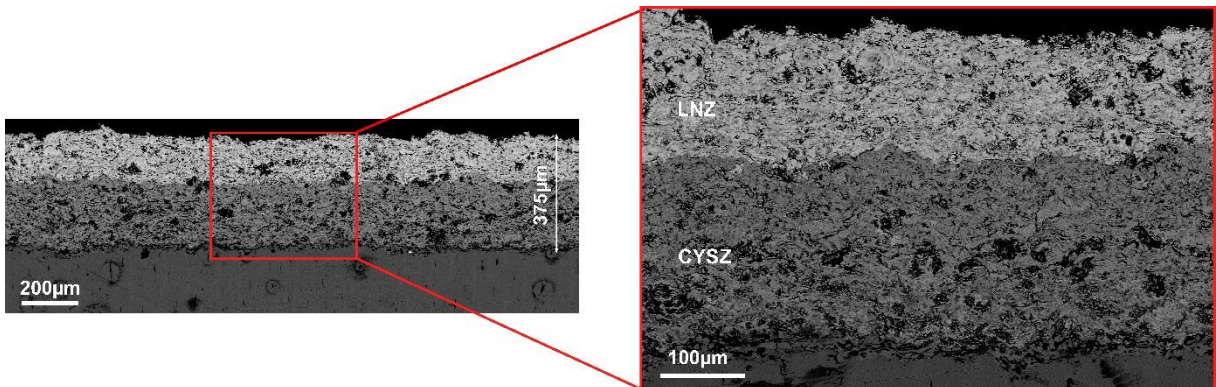
fonon iletimini engelleyici bölgeler olarak davrandığı için termal bariyer kaplamaların termal iletkenliğini olumlu yönde etkilemekte (termal iletkenliği azaltmakta) ve dolayısı ile termal bariyer kaplamalarda istenen bir mikroyapı özelliği olmaktadır (Dokur, 2014; Dokur ve Göller, 2014; Gök, 2015; Gök ve Göller, 2015; Gök ve Göller, 2017; Gök ve Göller, 2019).



Şekil 1. CYSZ/LYZ çift katmanlı kaplamanın kesit FESEM görüntüsü.



Şekil 2. CYSZ/LDZ çift katmanlı kaplamanın kesit FESEM görüntüsü.



Şekil 3. CYSZ/LNZ çift katmanlı kaplamanın kesit FESEM görüntüsü.

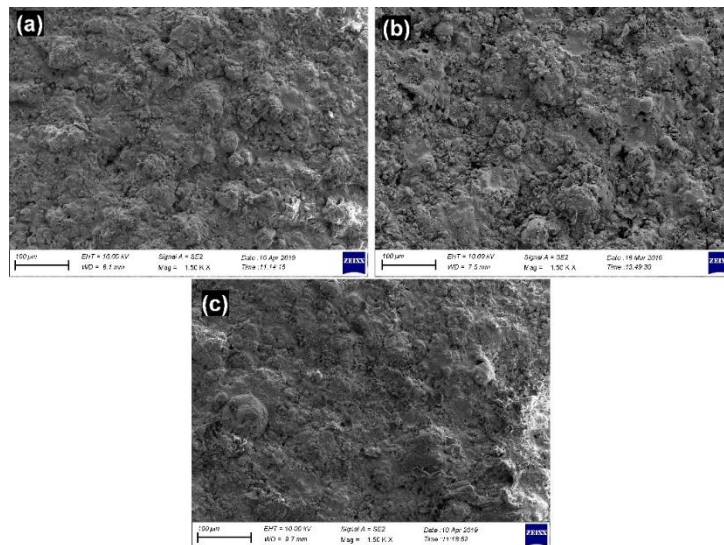
Diğer yandan; bağ katmanı ile seramik üst katman arasındaki ara yüzeyler incelendiğinde bu tabakaların kusursuz sayılabilecek, sürekli ve iyi bir yapışma görüntüsü sergilediği ve dolayısıyla birbirine kohesif olarak iyi derecede yapıştığı anlaşılmaktadır. CYSZ/LYZ, CYSZ/LDZ ve CYSZ/LNZ seramik üst katmanları için kalınlık değerleri sırasıyla ortalama olarak 395 µm, 480 µm ve 375 µm olarak ölçülmüştür. Seramik üst katmanlar arasındaki kalınlık farkının sebebi, La₂Zr₂O₇ 'ye yapılan

katkı malzemelerinin farklı birikme verimine sahip olmaları sebebiyledir. Seramik üst tabakaların Şekil 1-3’de verilen mikroyapı görüntülerinden CYSZ, LYZ, LNZ ve LDZ tozlarının plazma alevi içerisinde yeterli derecede ergidiği anlaşılmaktadır. Üretilen CYSZ/LYZ, CYSZ/LDZ ve CYSZ/LNZ esaslı seramik üst katmanların porozite değerleri sırasıyla % 10.2, % 11.7 ve % 12.5 olarak hesaplanmıştır. Daha önceki çalışmada (Gök ve Göller, 2015) Gadolinyum Zirkonat (Gd₂Zr₂O₇) esaslı APS yöntemi ile üretilmiş termal bariyer kaplamaların porozite değerlerinin katman sayısına bağlı olarak; % 9.21 ile 15.22 arasında, kalınlık değerlerinin ise 310 ile 390 µm arasında değişmekte olduğu rapor edilmiştir. Bir diğer çalışmada ise alümina (Al₂O₃/CYSZ) esaslı çok katmanlı kaplamaların kalınlık değerlerinin yine katman sayısına bağlı olarak 380 ile 420 µm, porozite değerlerinin ise %6 ile %13 arasında değiştiği bulunmuştur. Dolayısı ile bu çalışmada edilen kalınlık ve porozite verileri literatürdeki çalışmalarla uyumludur (Fukuchi ve ark., 2013; Dokur, 2014; Dokur ve Göller, 2014; Gök, 2015; Gök ve Göller, 2015; Gök ve Göller, 2017; Gök ve Göller, 2019).

Genel olarak kesit mikroyapıları değerlendirildiğinde, APS ile üretilmiş termal bariyer kaplamaların karakteristik kesit mikroyapı özellikleri olan lamelli bir yapı, dikey ve enine çatlaklar, splatlerarası boşluklar, poroziteler ve ergimemiş partiküller gibi mikroyapı hatalarının mevcut olduğu sonucuna varılmaktadır. Dolayısı ile Y, Dy ve Nd gibi nadir element oksitleri katkılı La₂Zr₂O₇ esaslı seramik üst katmanlar ikinci malzeme olarak CYSZ kullanılmasıyla çift katmanlı bir yapıda APS yöntemi ile başarılı bir şekilde üretilmiştir.

Yüzey mikroyapısı

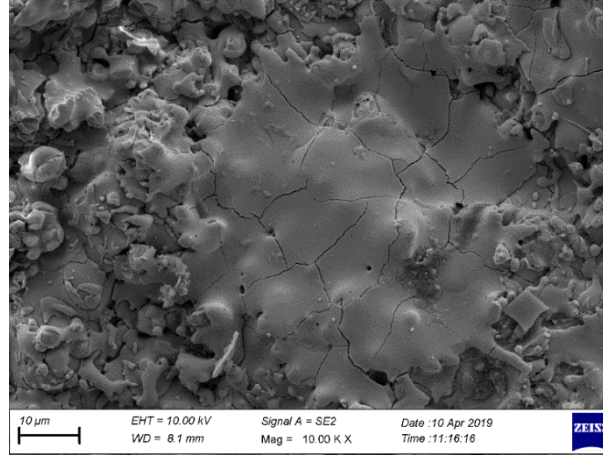
Şekil 4 a-c’de sırasıyla CYSZ/LYZ, CYSZ/LDZ ve CYSZ/LNZ kaplamalarının yüzey morfolojilerine ait 1500X büyütmedeki SEM görüntüleri verilmiştir. Üretilen kaplamaların yüzeyleri incelendiğinde tümünün pürüzlü bir görüntüye sahip olduğu, ergimemiş partiküllerin varlığı, yüzeye dağılmış dropletler, atmosfere açık porlar ve sürekli olmayan bir çatlak ağının bulunduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4. Kaplamaların yüzeyinden alınan FESEM görüntüsü; (a) CYSZ/LYZ, (b) CYSZ/LDZ ve (c) CYSZ/LNZ.

Ergimemiş partiküller, sürekli olmayan çatlak ağı ve atmosfere açık porların varlığı Şekil 5’de verilmiş olan yüzeyden 10000X büyütmede alınmış görüntüde daha net bir şekilde fark edilmektedir. Tüm bu yüzey morfolojik özellikleri APS tekniği ile imal edilmiş termal bariyer kaplamaların karakteristik yüzey mikroyapı özelliklerindedir. Bu mikroyapı morfolojileri de literatürdeki

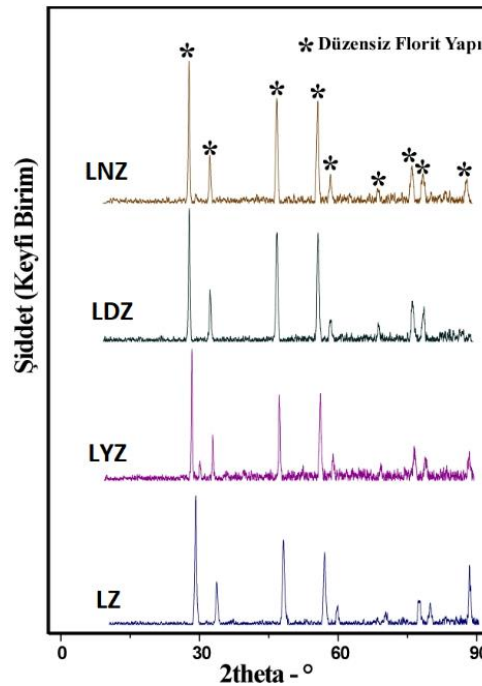
çalışmalarla uyumludur (Gök, 2015; Gök ve Göller, 2015). “Dropletler” kaplama esnasında plazma alevi içerisinde ergimiş ve kaplama yüzeyine çarptıktan sonra katılmış toz partikülleridir. Bu dropletler proses devam ettikçe üzerine çarpan diğer dropletlerden dolayı yassılaşıp lamelli bir hal almakta ve APS yöntemi ile üretilen termal bariyer kaplamaların kesit mikroyapı morfolojisini oluşturmaktadır.



Şekil 5. Kaplama yüzeyinden alınan; dropletleri, proları ve süreksiz çatlak ağını gösteren yüksek büyütmedeki (10000X) FESEM görüntüsü.

Faz yapısı

APS prosesinin en büyük problemlerinden biri de plazma alevinin aşırı yüksek sıcaklığından (~16000 °C) ötürü kaplanacak seramik tozunda buharlaşma, dekompozisyon ve sonuç olarak faz yapısında bir değişimin meydana gelme ihtimalinin yüksek olmasıdır. Dolayısıyla ile APS sonrası faz yapısı değişimlerinin karakterize edilebilmesi için seramik üst katman yüzeylerinden XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 6’da tüm kaplamalara ait plazma spreyleme sonrası XRD kırınım desenleri verilmiştir.



Şekil 6. Kaplamalara ait XRD grafikleri.

Buna göre tüm kaplamaların Fm3m uzay grubuna ait kübik florit yapıya (JCPDS kart no: 78-1300) sahip olduğu XRD grafiğinde verilen piklerden anlaşılmış olup; plazma spreyleme sonrası La₂Zr₂O₇

esaslı kaplamaların faz yapısında herhangi bir değişim olmadığı sonucuna varılmıştır. Bunun sebebi florit La₂Zr₂O₇ yapısının yüksek kararlılığa sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Literatürdeki katkısız olarak APS yöntemi ile kaplanan La₂Zr₂O₇ termal bariyer kaplamalar da bu malzemenin yüksek kararlılığa sahip olduğu ve plazma spreyleme sonrası bir faz dönüşümü gerçekleşmediği doğrulanmıştır (Zhao ve ark., 2007; Wang ve ark., 2015; Lozano-Mandujano ve ark., 2017).

SONUÇ

Bu çalışmada Y, Dy ve Nd oksit katkılı La₂Zr₂O₇ esaslı termal bariyer kaplamalar, ikinci malzeme olarak serya-itriya stabilize zirkonya kullanılması ile çift katmanlı tasarıma sahip olacak şekilde APS yöntemi kullanılarak; HVOF yöntemi ile üretilen bağ katmanı üzerine kaplanmıştır. Üretilen kaplamaların kesit ve yüzey mikroyapıları incelenmiş bunun yanında porozite miktarları ve faz analizleri yapılmıştır. Buna göre;

1. Heterojen ve lamelli bir kesit morfolojisine sahip olan kaplamaların APS yöntemi ile üretilmiş TBKların karakteristik mikroyapı özelliklerine sahip olduğu anlaşılmıştır.
2. Katmanlar arasındaki arayüzeylerde tabakaların birbirine yapışmasını olumsuz etkileyecek süreksizliklerin bulunmadığı görülmüştür.
3. Kaplama seramik üst katmanı toplam kalınlıklarının 375 ile 480 µm arasında değiştiği ve bu kalınlık değerlerinin literatürde istenen aralıkta olduğu belirlenmiştir.
4. Kaplamaların porozite değerlerinin literatür ile uyumlu olarak %10.2 ile 12.5 arasında değiştiği ölçülmüştür.
5. Kaplamaların yüzey mikroyapılarının yine TBKların karakteristik yüzey morfolojisi olduğu belirlenen pürüzlü, atmosfere açık mikro porların olduğu ve sürekli olmayan çatlak ağına sahip olan bir yapıda olduğu anlaşılmıştır.
6. Faz analizleri sürecinde ise kaplamaların Fm3m kübik florit yapıya sahip olduğu, APS işlemi sırasında ve sonrasında dekompozisyona uğramadığı ve faz yapısının kararlı olduğu XRD grafiklerinden görülmüştür.

Sonuç olarak Y, Dy ve Nd gibi nadir element oksitleri katkılı La₂Zr₂O₇ esaslı seramik tozlarının çift katmanlı olarak APS yöntemi ile başarılı bir şekilde üretilebileceği anlaşılmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Hakkari Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler birimi FM18BAP12 numaralı proje tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Ahmadi-Pidani R, Shoja-Razavi R, Mozafarinia R, Jamali H, 2012. Improving The Thermal Shock Resistance of Plasma Sprayed CYSZ Thermal Barrier Coatings By Laser Surface Modification, Optics and Lasers in Engineering, 50 (5): 780–786.
- Cao XQ, Vassen R, Stoeber D, 2004. Ceramic Materials for Thermal Barrier Coatings, J. Eur. Ceram. Soc., 24 (1): 1–10.
- Dokur MM, 2014. Çok Katmanlı CYSZ / Al₂O₃ ve CYSZ / Al₂O₃+YSZ Termal Bariyer Kaplamaların Üretimi ve Isıl-Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi (Basılmış).
- Dokur MM, Göller G, 2014. Processing and Characterization of CYSZ/Al₂O₃ and CYSZ/Al₂O₃ + YSZ Multilayered Thermal Barrier Coatings, Surf. Coatings Technol. 228 (1): 804-813.

- Fukuchi T, Fuse N, Fujii T, Okada M, Fukunaga K, Mizuno M, 2013. Measurement Of Topcoat Thickness Of Thermal Barrier Coating For Gas Turbines Using Terahertz Waves, *Electrical Engineering in Japan* (English Translation of *Denki Gakkai Ronbunshi*), 183 (4): 1–9.
- Gledhill AD, Reddy KM, Drexler JM, Shinoda K, Sampath S, Padture NP, 2011. Mitigation of Damage From Molten Fly Ash To Air-Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings, *Material Science and Engineering A*. 528 (24): 7214–7221.
- Gök MG, 2015. Çok Katmanlı ve Fonksiyonel Derecelendirilmiş CYSZ/Gd₂Zr₂O₇ Esaslı Yeni Nesil Termal Bariyer Kaplamaların Üretimi ve Karakterizasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi (Basılmış).
- Gök MG, Göller G, 2015. Microstructural Evaluation Of Laser Remelted Gadolinium Zirconate Thermal Barrier Coatings, *Surf. Coatings Technol.*, 276 (1): 202–209.
- Gök MG, Göller G, 2015. Production and Characterisation of GZ/CYSZ Alternative Thermal Barrier Coatings with Multilayered and Functionally Graded Designs, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 36 (7): 1755–1764.
- Gök MG, Göller G, 2017. Microstructural Characterization of GZ/CYSZ Thermal Barrier Coatings After Thermal Shock and CMAS+Hot Corrosion Test, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 37 (6): 2501–2508.
- Gök MG, Göller G, 2019. State of The Art of Gadolinium Zirconate Based Thermal Barrier Coatings: Design, Processing and Characterization, *IntechOpen*, pp. 1-23, London-United Kingdom.
- Gürbüz H, Gökçaya H, 2014. Termal Bariyer Kaplamanın Motor Yakıt Sarfıyatı Egzoz Sıcaklığı ve Emisyonlara Etkilerinin Deneysel Olarak İncelenmesi, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 20 (1): 15-19.
- Lozano-Mandujano D, Poblano-Salas CA, Ruiz-Luna H, Esparza BME, Betancur ALG, Orozco JMA, Martinez LGT, Saldana JM, 2017. Thermal Spray Deposition, Phase Stability and Mechanical Properties of La₂Zr₂O₇/LaAlO₃ Coatings, *J Therm Spray Technology*, 26 (6): 1198-1206.
- Oiu X, Hamdi A, 1996. Development of Bench Test Methods for The Evaluation of Ion-Implanted Materials: Piston/Bore Application, *Surface and Coatings Technology*, 88 (1-3): 190-196.
- Stover D, Pracht G, Lehmann H, Dietrich M, Doring JE, Vaben R, 2004. New Material Concepts for The Next Generation of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 13 (1): 76–83.
- Wang C, Wang Y, Fan S, You Y, Wang L, Yang C, Sun X, Li X, 2015. Optimized Functionally Graded La₂Zr₂O₇/8YSZ Thermal Barrier Coatings Fabricated By Suspension Plasma Spraying, *Journal of Alloys and Compounds*, 649 (1): 1182-1190.
- Wu J, Wei X, Padture NP, Klemens PG, Gell M, García E, Miranzo P, Osendi MI, 2002. Low-Thermal-Conductivity Rare-Earth Zirconates for Potential Thermal-Barrier-Coating Applications, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 (12): 3031–3035.
- Zhao XD, Zeng KL, Xie JG, Li ZD, 2007. Nanostructured Lanthanum Zirconate Coating and Its Thermal Stability Properties, *Journal of Iron and Steel Research, International*, 14 (5): 147-151.